

## SURFACE-TREATED SUBSTRATE EXCELLENT IN WATER DROPLET SLIP CHARACTERISTICS AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP2000144056

Publication date: 2000-05-26

Inventor(s): NARISAWA IKUO; TAKEISHI MAKOTO; MURASE HEIHACHI; TAKEGAWA TOSHIHIRO; KAI YASUAKI; TAYU TETSURO

Applicant(s):: NARISAWA IKUO; TAKEISHI MAKOTO; MURASE HEIHACHI; NISSAN MOTOR CO LTD

Requested Patent:  JP2000144056 (JP00144056) ←

Application Number: JP19980319397 19981110

Priority Number (s):

IPC

Classification: C09D183/08 ; B60R1/06 ; C03C17/30 ; C08J7/04

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a surface-treated substrate which allows fine water droplets to slip even at a small angle of inclination and, at the same time, excels in durability, and a method for producing the same.

**SOLUTION:** A surface-treated substrate excellent in water droplet slip characteristics can be obtained by coating on the surface of a substrate any coating fluid of a mixed solution of a silicone compound having hydrolyzable functional groups at the terminals or a silicone compound having both a hydrolyzable functional group at one terminal and a fluoroalkyl group at the other terminal and a solvent dissolving an acid and water; a mix solution obtained by dissolving a silicone compound and silica sol in a solvent, then adding an acid and water to the resulting solution and mixing and stirring the obtained solution; and a mixed solution obtained by dissolving a silicone compound, a fluoroalkylsilane compound having a hydrolyzable functional group and silica sol in a solvent, then adding an acid and water to the resulting solution and mixing and stirring the obtained solution, and drying the coated layer to form a functional layer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-144056

(P2000-144056A)

(43)公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 9 D 183/08  
B 6 0 R 1/06  
C 0 3 C 17/30  
C 0 8 J 7/04  
識別記号  
C E R  
C E Z

F I  
C 0 9 D 183/08  
B 6 0 R 1/06  
C 0 3 C 17/30  
C 0 8 J 7/04  
テーマコード(参考)  
3 D 0 5 3  
Z 4 F 0 0 6  
B 4 G 0 5 9  
C E R S 4 J 0 3 8  
C E Z B

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-319397

(71)出願人 393021071

成澤 郁夫

山形県米沢市通町6丁目14番8号

(22)出願日 平成10年11月10日 (1998.11.10)

(71)出願人 598082341

武石 賴

山形県米沢市城西1-3-39

(71)出願人 598082352

村瀬 平八

神奈川県中郡大磯町東小磯534

(74)代理人 100059258

弁理士 杉村 晴秀 (外8名)

(54)【発明の名称】 水滴滑落性に優れた表面処理基材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 小さな傾斜角度であっても微小水滴を滑落させることを可能とし、かつ耐久性にも優れた表面処理基材及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、酸及び水を溶解した溶媒からなる混合液、あるいは上記シリコーン化合物とシリカゾルを溶媒へ溶解後、酸及び水を添加し、混合攪拌によって得られた混合液、あるいは上記シリコーン化合物と加水分解可能な官能基を有するフルオロアルキルシラン化合物とシリカゾルを溶媒へ溶解後、酸及び水を添加し、混合攪拌によって得られた混合液のいずれかの塗布液を基材表面に塗布し、乾燥して機能層を形成することによって得られるものである。

最終頁に続く

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、酸と、水とを溶剤に溶解後、混合攪拌によって得られた混合液を、基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる機能層が、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項2】 末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物とシリカゾルとを溶媒に溶解し、さらに酸及び水を添加後、混合攪拌によって得られた混合液を基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる機能層が、基材とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項3】 末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、末端に加水分解可能な官能基を有するフルオロアルキルシラン化合物と、シリカゾルとを溶媒に溶解し、さらに酸、水とを添加後、混合攪拌によって得られた混合液を基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる機能層が、基材とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項4】 フルオロアルキルシラン化合物の固形分は、シリコーン化合物及びフルオロアルキルシラン化合物の総固形分に対して、70重量%以下であることを特徴とする請求項3記載の表面処理基材。

【請求項5】 請求項1～4いずれかの項記載の混合液を、加水分解可能なケイ素化合物の下地処理層が設けられた基材表面状に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる機能層が、下地処理層とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項6】 シリコーン化合物の固形分は、混合液中0.05～20重量%であることを特徴とする請求項1～5いずれかの項記載の表面処理基材。

【請求項7】 シリコーン化合物の分子量は1,000を超えるものであることを特徴とする請求項1～6いずれかの項記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項8】 加水分解可能な官能基は、アルコキシリル基、ヒドロキシリル基、ハロゲン化シリル基、アシロキシリル基及びイソシアネットシリル基からなる群より選ばれた少なくとも一種の基であることを特徴とする請求項1～7いずれかの項記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項9】 基材が窓用ガラスであることを特徴とす

る請求項1～8いずれかの項記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項10】 前記窓用ガラスが無機ガラスまたはプラスチックからなることを特徴とする請求項9記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項11】 前記窓用ガラスが乗り物の窓用ガラスであることを特徴とする請求項9又は10記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項12】 前記基材が鏡であることを特徴とする請求項1～8いずれかの項記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項13】 前記鏡は、片面もしくは両面に反射性のコーティングが施された無機ガラスまたはプラスチックからなることを特徴とする請求項12記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項14】 前記鏡は、乗り物の車両用アウトサイドミラーであることを特徴とする請求項12又は13記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材。

【請求項15】 末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、酸と、水とを溶剤に溶解後、混合攪拌し、得られた混合液を、基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなる機能層を設けることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材の製造方法。

【請求項16】 末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物とシリカゾルとを溶媒に溶解し、さらに酸及び水を添加後、混合攪拌し、混合液を基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなる機能層を設けることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材の製造方法。

【請求項17】 末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、末端に加水分解可能な官能基を有するフルオロアルキルシラン化合物と、シリカゾルとを溶媒に溶解し、さらに酸、水とを添加後、混合攪拌し、得られた混合液を基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなる機能層を設けることを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材の製造方法。

【請求項18】 加水分解可能なケイ素化合物を基材表面上に塗布して下地処理層を設け、次いで請求項1～4いずれかの項記載の混合液を、該下地処理層上に塗布し、次いで乾燥させることにより、下地処理層とシロキサン結合により化学的に結合されてなる機能層を設ける

ことを特徴とする水滴滑落性に優れた表面処理基材の製

造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野技術】本発明は、基材表面に付着した水滴の滑落性に優れた表面処理基材及びその製造方法に関し、さらに詳しくは車両用、船舶用、航空機用のウインドウガラスやミラーなどに適切に使用できる水滴滑落性に優れた表面処理基材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から基材表面への付着水滴の除去を目的として、基材表面の撥水性を高めることが盛んに行われており、その代表例としては、例えば撥水ガラスなどの開発がある。

【0003】ここで、撥水性について説明する。基材表面に規定量の水滴を滴下したとき、水滴は基材表面の状態に応じて水滴を形成し、この形成された水滴の水層を挟む、基材表面と気層/水層界面との間の角度は、水滴の接触角と定義される。この接触角の値が高くなればなるほど基材の撥水性が良好になると一般的に判断されている。

【0004】かかる見地から、基材の撥水性を向上させるため、接触角が高くなるように誘導する化合物として、フルオロアルキル基含有化合物やジメチルシロキサン等の化合物に代表される疎水性化合物を、基材表面に塗布する試みがなされている。

【0005】例えば、特開昭58-122979号公報、特開昭58-129082号公報、特開昭58-142958号公報、特開昭58-147483号公報、特開昭58-172242号公報、特開昭58-172244号公報、特開昭58-172245号公報、特開昭58-172246号公報、特開昭58-190840号公報及び特開昭58-223634号公報等には、ガラスなどの素材上に、ポリフルオロアルキル基を含有する有機ケイ素化合物による処理を施し、高い撥水性を付与された処理基板が開示されている。

【0006】また、例えば特開昭58-167448号公報等には、低反射率ガラスが記載されており、これは、パーフルオロアルキル基含有ケイ素化合物または該化合物の部分加水分解縮合物からなる厚さ1μm以下の薄膜をガラス表面に形成することにより、透視性等を損なうことなく、低反射率及び撥水撥油性を有するものである。

【0007】しかしながら、このような従来のフルオロアルキル基含有有機化合物での処理では、フッ素原子を基材表面に多数導入することで表面エネルギーを小さくすることにより高い撥水性の発現を目的としているものの、フッ素原子の導入量が増えれば増えるほど、また付着水滴が小さくなればなるほど、水滴とフルオロアルキル基含有有機化合物の間に相互作用が強く働くため、水滴の除去が難しくなる。また、ジメチルシロキサン等の化合物を単に基材表面に塗布しただけでは、基材表面と該化合物との結合力が弱く、耐候性や耐摩耗性を充分に

持たせることはできず、撥水性及び水滴除去性を長期にわたり維持することは困難であった。

【0008】フルオロアルキルシランなどのフッ素系の撥水処理剤は電気的な極性が高いため、処理面の水滴接触角が高くても、水滴を引き付ける力が大きくなり、水滴の滑落性に関しては好ましいとはいはず、一方、ジメチルシロキサンを代表とするシリコーン系撥水剤は、フッ素系撥水剤に比較すると極性が小さく、水滴を引き付ける力は相対的に小さくなるが、基材表面に物理吸着しているだけなので、耐摩耗性などの耐久性に劣るという問題がある。

【0009】更に、例えば特開平6-16455号公報、特開平6-340451号公報、特開平7-138046号公報、特開平7-138047号公報、特開平7-138050号公報、特開平7-267684号公報及び特開平8-40748号公報等には、撥水性を向上させるため、ゾルゲル法などを用いて基材表面に微細な凹凸構造を設ける試みも行われている。さらにまた、例えば、基材表面に凹凸膜を形成するために親水性微粒子とシリコーンとを併用する例や、または親水性微粒子とフルオロアルキル基を有する化合物と併用する例も開示されている（例えば特開平7-9608号公報及び特開平4-255343号公報等）。

【0010】しかし、このような表面に微細な凹凸構造を有する基材を用いても、撥水性が向上する一方、本発明で着目している水滴滑落性には依然として大きな変化が見られず、逆に微細表面構造の影響を受けて水滴滑落性が悪くなることがあった。ここで、本明細書において着目した水滴滑落性について詳しく説明する。まず、水平に設置した平面状の基板表面上に規定量の水滴を滴下し、ここから基材を傾け水滴が滑りだしたときの角度を水滴滑落角と規定する。この水滴滑落角が小さければ小さいほど、基材表面の水滴は滑り落ち易いと考えられることから、水滴滑落角を基材表面について測定を行ない、得られた値が低いものほど水滴滑落性に優れていると判断するものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】以上の通り、従来技術では、基材の撥水性を高くすると付着水滴の接触角が高くなるため、水滴の基材への接触面積をできるだけ減らすことにより付着水滴を除去することを意図してきた。すなわち、上述の従来技術では、撥水性を高めることに主眼を置いた発明が種々なされてきたが、微少水滴の除去という面からは必ずしも十分であるとはいえない。

【0012】従って、本発明の目的は、かかる従来技術の有する課題を解決することであり、小さな傾斜角度であっても微小水滴を滑落させることを可能とし、かつ耐久性にも優れた表面処理基材及びその製造方法を提供することである。

【0013】

【問題を解決するための手段】本発明者らは銳意研究を

行なった結果、シリコーン化合物の基材表面への導入量を増加させることによって水滴滑落性を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに到った。

【0014】請求項1記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、酸と、水とを溶剤に溶解後、混合攪拌によって得られた混合液を、基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる機能層が、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする。

【0015】請求項2記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物とシリカゾルとを溶媒に溶解し、さらに酸及び水を添加後、混合攪拌によって得られた混合液を基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる機能層が、基材とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする。

【0016】請求項3記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、末端に加水分解可能な官能基を有するフルオロアルキルシラン化合物と、シリカゾルとを溶媒に溶解し、さらに酸、水とを添加後、混合攪拌によって得られた混合液を基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる機能層が、基材とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする。

【0017】請求項4記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項3記載の表面処理基材において、フルオロアルキルシラン化合物の固形分が、シリコーン化合物及びフルオロアルキルシラン化合物の総固形分に対して、70重量%以下であることを特徴とする。

【0018】請求項5記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項1～4いずれかの項記載の混合液を、加水分解可能なケイ素化合物の下地処理層が設けられた基材表面状に塗布し、ついで乾燥させることにより得られる機能層が、下地処理層とシロキサン結合により化学的に結合されてなることを特徴とする。

【0019】請求項6記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項1～5いずれかの項記載の表面処理基材において、シリコーン化合物の固形分は、混合液中0.05～20重量%であることを特徴とする。

【0020】請求項7記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項1～6いずれかの項記載の表面処理基材において、シリコーン化合物の分子量が1,000を超えるものであることを特徴とする。

【0021】請求項8記載の水滴滑落性に優れた表面処

理基材は、請求項1～7いずれかの項記載の表面処理基材において、加水分解可能な官能基が、アルコキシリル基、ヒドロキシリル基、ハロゲン化シリル基、アシロキシリル基及びイソシアネートシリル基からなる群より選ばれた少なくとも一種の基であることを特徴とする。

【0022】請求項9記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項1～8いずれかの項記載の表面処理基材において、基材が窓用ガラスであることを特徴とする。

【0023】請求項10記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項9記載の表面処理基材において、前記窓用ガラスが無機ガラスまたはプラスチックからなることを特徴とする。

【0024】請求項11記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項9又は10記載の表面処理基材において、前記窓用ガラスが乗り物の窓用ガラスであることを特徴とする。

【0025】請求項12記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項1～8いずれかの項記載の表面処理基材において、前記基材が鏡であることを特徴とする。

【0026】請求項13記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項2記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、12記載の表面処理基材において、前記鏡は、片面もしくは両面に反射性のコーティングが施された無機ガラスまたはプラスチックからなることを特徴とする。

【0027】請求項14記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、請求項2記載の水滴滑落性に優れた表面距離基材は、12又は13いずれかの項記載の表面処理基材において、前記鏡は、乗り物の車両用アウトサイドミラーであることを特徴とする。

【0028】請求項15記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材の製造方法は、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、酸と、水とを溶剤に溶解後、混合攪拌し、得られた混合液を、基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなる機能層を設けることを特徴とする。

【0029】請求項16記載の水滴滑落性に優れた表面処理基材の製造方法は、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物とシリカゾルとを溶媒に溶解し、さらに酸及び水を添加後、混合攪拌し、混合液を基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなる機能層を設けることを特徴とする。

【0030】請求項17記載の水滴滑落性に優れた表面距離基材は、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、末端に加水分解可能な官能基を有するフルオロアルキルシラン化合物と、シリカゾルとを溶媒に溶解し、さらに酸、水とを添加後、混合攪拌し、得られた混合液を基材表面に塗布し、ついで乾燥させることにより、基材表面とシロキサン結合により化学的に結合されてなる機能層を設けることを特徴とする。

【0031】請求項18記載の水滴滑落性に優れた表面基材は、加水分解可能なケイ素化合物を基材表面上に塗布して下地処理層を設け、次いで請求項1～4いずれかの項記載の混合液を、該下地処理層上に塗布し、次いで乾燥させることにより、下地処理層とシロキサン結合により化学的に結合されてなる機能層を設けることを特徴とする。

### 【0032】

【発明の実施の形態】本発明の水滴滑落性に優れた表面処理基材は、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物と、酸及び水を溶解した溶媒からなる混合液、あるいは上記シリコーン化合物とシリカゾルを溶媒へ溶解後、酸及び水を添加し、混合攪拌によって得られた混合液、あるいは上記シリコーン化合物と加水分解可能な官能基を有するフルオロアルキルシラン化合物とシリカゾルを溶媒へ溶解後、酸及び水を添加し、混合攪拌によって得られた混合液のいずれかの塗布液を基材表面に塗布し、乾燥して機能層を形成することによって得られるものである。

【0033】さらに好適には、室温程度の低温度域にて加水分解可能なケイ素化合物を基材表面に塗布し、乾燥させて下地処理層を形成した後、その上に上記機能層を形成する。

【0034】まず、本発明においては、末端に加水分解可能な官能基を有するシリコーン化合物、または末端に加水分解可能な官能基を有し他端にフルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物を用いている。これらの化合物においては、アルコールなどの有機溶媒に溶解させてガラス面等の基材に塗布すると、空気中の水分によって官能基が加水分解された後、ガラス面と反応して化学結合を形成するため、耐久性にも優れたものとすることができる。

【0035】更に、この塗布液に酸と水を添加すると、シリコーン化合物末端の官能基の加水分解を促進とともに、特に基材にガラスを用いた場合には、基材面上へのシリコーン化合物の導入量を増加させることができ、水滴滑落性及び耐久性向上の両面から優れたものが得られる。酸及び水を添加することにより、加水分解の

触媒作用が発揮され、多すぎるとシリコーンが分解し好ましくない。従ってその量は、薬剤全体に対する酸の濃度として0.001～0.2重量%の範囲であることが好ましい。また、水については任意の量を混合することができるが、薬液全体に対して0.1～20重量%の範囲であることが好ましい。

【0036】また、シリコーン化合物のうち、フルオロアルキル基を併せ持つシリコーン化合物を用いると、高い水滴滑落性に加えて撥油性も期待できるという効果

10 もある。また、同様の効果はシリコーン化合物とフルオロアルキルシラン化合物の併用によっても期待することができる。但し、この場合はフルオロアルキルシラン化合物の添加量を多くしすぎると、水滴滑落性に悪影響を及ぼすので、調整が必要である。

【0037】水滴滑落性を向上させるには、シリコーン化合物の基材表面への導入量を増加させればよく、かかるシリコーン化合物の導入量を増加させる手段としては各種の方法が考えられるが、一つは基材表面にシリコーン化合物との反応サイトを多く有する下地処理層を設ける

20 ことがある効である。下地処理層には、基材がガラスの場合、室温程度の低温度域で加水分解して薄膜を形成可能なテトライソシアネートシランなどのケイ素化合物を用いることができる。テトライソシアネートシランはガラス表面に塗布すると、室温で空気中の水分によって加水分解を起こし、乾燥後はシリカの膜となる。このシリカ膜は基材のガラスとシロキサン結合によって強固に密着しており、基材表面には上記シリコーン化合物やフルオロアルキルシランの官能基を反応可能な、多くのシラノール基を有することとなる。またゾルゲル法によって得られるシリカ膜の場合、シリカゾルの塗布後の乾燥温度が低いほど表面のシラノール基の数は多くなる。このような観点から室温で固い薄膜を形成可能なテトライソシアネートシランは最も下地処理層として用いるのに適した材料の一つであり、また、ペルヒドロポリシラザンを用いても同様な効果を得ることができる。

【0038】また、上記シリコーン化合物に微量のシリカゾルを添加することによってもシリコーン化合物の基材表面への導入量を増加させ、水滴滑落性を向上させることができる。これは、シリカゾルには多くの官能基が40 存在し、基材表面と反応可能で、かつシリコーン化合物の官能基とも反応するからである。従って、シリコーン化合物が直接基材と反応して結合するのに加えて、シリカゾルと結合した形で基材と結合されるため、最終的に基材表面に導入されるシリコーン化合物の数が増加するものと考えられる。

【0039】上記2種のシリコーン化合物導入量増加のための方法を併用することもでき、この場合に最も水滴滑落性に優れたものが得られる。

【0040】シリコーン化合物の末端の官能基としては50 加水分解して基材と化学結合を形成できるものなら特に

限定されないが、強固な結合を形成する観点から、アルコキシリル基、ヒドロキシリル基、ハロゲン化シリル基 (Si-F, Si-C1, Si-Br, Si-I基等)、アシロキシリル基及びイソシアネートシリル基などが好適に用いられる。

【0041】上記シリコーン化合物の分子量としては1,000を超えるものを用いることが、水滴滑落性の面から好ましい。分子量1,000以下のものを用いたときには水滴滑落性が低下し、これは、分子量が小さくなるとシリコーン化合物中の疎水基のメチル基が表面にうまく配向できないようになるためではないかと考えられる。

【0042】また、シリコーン化合物を含む混合液(塗布液)中の、シリコーン化合物の固形分濃度は0.05重量%～20重量%の範囲とすることが好ましい。0.05重量%よりも希薄になると、基材表面に導入されるシリコーン化合物の量が小さくなりすぎるため、十分な水滴滑落性が得られない。また、20重量%よりも濃度の高いものになると、基材に塗布したときに凝集しやすく、却って均一な導入が困難となり、やはり良好な水滴滑落性が得られなくなる。良好な水滴滑落性を発現し、かつ機能層自身が良好な透明性を保持できるためには、特に0.5重量%～5重量%の範囲とすることが好ましい。

【0043】混合液としてシリコーン化合物にシリカゾルを添加したものを用いる場合には、シリカゾルの固形分がシリコーン化合物の固形分に対して、重量比で0.001～0.5の範囲とすることが好ましい。0.001よりも小さい場合には、シリカゾル添加によるシリコーン化合物の基材表面への導入量増加効果が乏しく、その結果十分な水滴滑落性が得られない。また、0.5よりも大きい場合には、混合攪拌中に凝集成分が発生したり、相対的に混合液中に占めるシリコーン化合物の量が減少するため、やはり良好な水滴滑落性が得られなくなる。特に0.005～0.1の範囲とすることが好ましい。

【0044】混合液としてシリコーン化合物にフルオロアルキルシラン化合物を添加したものを用いる場合には、フルオロアルキルシラン化合物の添加量は、シリコーン化合物およびフルオロアルキルシラン化合物の固形分の合計に対して、70重量%以下とすることが好ましい。70重量%を超えてフルオロアルキルシラン化合物を添加すると、フルオロアルキルシランの水滴を引き付ける力の作用が大きくなり、水滴滑落性が低下し、特に50重量%以下とすることが好ましい。

【0045】混合液としてシリコーン化合物にフルオロアルキルシラン化合物とシリカゾルを添加したものを用いる場合には、全固形分に対するシリカゾルの固形分の比が0.001～0.5の範囲とすることが好ましい。0.001よりも小さい場合には、シリカゾル添加によるシリコーン化合物の基材表面への導入量の増加効果が発揮されず、十分な水滴滑落性を得ることができない。逆に0.5よりも大きい場合には、混合攪拌中に凝集成分が発生し

たり、相対的に混合液中に占めるシリコーン化合物の量が減少するため、やはり良好な水滴滑落性が得られなくなる。特に0.005～0.1の範囲とすることが好ましい。

【0046】上記シリコーン化合物としては、例えば以下のようないものを用いることができる。 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{OCH}_3$  ( $n > 13$ )、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{OCH}_3$  ( $n > 13$ )、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n > 13$ )、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  ( $n > 13$ )

10 3)、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{OCH}_2 \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \text{NH}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n > 13$ )、 $(\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n > 13$ )、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}$  ( $n > 13$ )、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}_2$  ( $n > 13$ )、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}$  ( $n > 13$ )、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{OOCOCH}_3)_3$  ( $n > 13$ )、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{NCO})_3$  ( $n > 13$ )、 $\text{CH}_3 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{O}(\text{CH}_2)_3 \text{CONHSi}(\text{NCO})_3$  ( $n > 13$ )。ここで  $n > 13$  とすることにより分子量が1000を超える化合物が得られる。

【0047】また、末端にフルオロアルキル基をも併せ持つシリコーン化合物としては、例えば以下のようないものを用いることができる。 $\text{Rf} - (\text{CH}_2)_2 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{OCH}_2 \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \text{NH}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n > 13$ )、 $(\text{Rf} - (\text{CH}_2)_2 - (\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - 0)_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{OCH}_2 \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{CH}_2)_3 \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n > 13$ )。ここで、Rfはフルオロアルキル基を示し、このフルオロアルキル基は炭素数1～16までの直鎖状または分岐状パーザルフルオロアルキル基が有効であり、この中から種々のものを選択できるが、特に撥水性、撥油性の面からはC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>からなるフルオロアルキル基を使用することが望ましい。 $n > 13$  とすることにより分子量が1000を超える化合物が得られる。

【0048】上記シリコーン化合物を含む混合液に添加するシリカゾルとしては、商品名スーパーセラ(大八化学工業所製)、商品名セラミカ(日板研究所製)、商品名HAS(コルコート社製)、商品名アトロンSiN-500(日本曹達(株)製)、商品名リクソンコートCGS-D1-0

40 600(チッソ(株)製)、商品名コルコートP、コルコート6P(日本コルコート社製)などを用いることができる。

【0049】また、上記フルオロアルキルシラン化合物としては、例えば以下のようないものを用いることができる。 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  [商品名TSL8262、東芝シリコーン(株)製]、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  [商品名TSL8261、東芝シリコーン(株)製]、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  [商品名TSL8256、東芝シリコーン(株)製]、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  [商品名TSL8257、東芝シリコーン(株)製]、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  [商品名TSL8232、東

芝シリコーン(株)製)、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 〔商品名TSL8233、東芝シリコーン(株)製〕、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ 〔商品名TSL8229、東芝シリコーン(株)製〕、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 〔商品名TSL8231、東芝シリコーン(株)製〕。

【0050】さらに、上記のフルオロアルキルシラン化合物のフルオロアルキル基は炭素数1～16までの直鎖状または分岐状パーカーフルオロアルキル基が有効であり、この中から種々のものを選択できる。特に撥水性、撥油性の面からはC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>からなる直鎖状フルオロアルキル基が好適に用いられる。

【0051】また、フルオロアルキルシラン化合物が有する官能基としては、加水分解して基材と化学結合を形成できるものなら特に限定されないが、強固な結合を形成する観点から、アルコキシシリル基、ヒドロキシシリル基、ハロゲン化シリル基(Si-F, Si-C1, Si-Br, Si-I基等)、アシロキシシリル基及びイソシアネートシリル基などが好適に用いられる。

【0052】有機溶媒としては、シリコーン化合物やフルオロアルキルシラン化合物やシリカゾルを溶解するものであれば特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコールなどの一級アルコール、イソプロピルアルコールなどの二級アルコール、ターシャルブタノールなどの三級アルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族、芳香族、脂環式の炭化水素などの一般的な溶媒を用いることができ、この中で、極性溶媒は単独で又は混合して、無極性溶媒は極性溶媒と組み合わせて用いることができる。また、酸としては、有機酸、無機酸全ての酸を用いることができる。

【0053】また、基材上に混合液を塗布する方法としては、浸漬引き上げ法(ディッピング法)、スプレー法、フローコート法、スピンドルコート法、ロールコート法などの既知の塗布手段が適宜使用できる。

【0054】上記シリコーン化合物を酸及び水と混合攪拌することで、シリコーン化合物の加水分解可能な官能基を加水分解させて官能基の活性化を行う。このときの温度は室温～70℃が好ましい。室温よりも低い温度では末端官能基の加水分解を十分かつ均一な状態とすることが難しく、塗布後の水滴滑落性能にムラが生じ易い。また、70℃よりも高い温度で攪拌を行なうと、シリコーン化合物の加水分解、縮合反応が進行しすぎて、基材との反応性が低下し、導入量が十分に得られなくなるため、水滴滑落性能に悪影響を生じる。特に40℃±10℃とすることが好ましい。

【0055】シリコーン化合物を含む混合溶媒にシリカゾルを添加して混合攪拌するときの温度は、50℃以下とするのが好ましい。50℃よりも高い温度では攪拌中に凝集物が発生し易く、基材上に塗布、乾燥後に得られる機

能層の水滴滑落性能にムラが発生し易く、かつ良好な水滴滑落性を発揮する機能層を形成しにくくなる。特に室温程度の温度で行なうことが好ましい。

【0056】シリコーン化合物を酸及び水を含む混合液を基材へ塗布し、乾燥焼き付ける温度としては、塗布液中の各化合物の官能基と基材または下地層との反応を十分とするため、加温することが望ましい。温度が低すぎると各化合物の化学結合による表面への導入量が少なくなり、余剰成分を除去した後での水滴滑落性に関して、十分な値が得られない。一方、250℃よりも高い温度で処理を行うと、塗布した各化合物の一部が変成したり、熱分解を生じたりするため、やはり十分な水滴滑落性が得られない。したがって、塗布液中の各化合物の官能基と基材または下地層との反応を十分とし、かつ加熱による水滴滑落性の低下を起さない温度域として100～150℃で焼き付けることが好ましい。

【0057】さらに、シリカゾルを含む上記混合液を基材へ塗布し、乾燥焼き付ける温度としては、該処理層を形成する各化合物の官能基と基材、または下地層との化学結合を促進し、かつ処理層の性能を十分維持するため、250℃以下、望ましくは150℃以下で焼き付ける事が望ましい。

【0058】250℃よりも高い温度で処理を行うと、塗布した各化合物の一部が変成したり、熱分解を生じたりするため、やはり十分な水滴滑落性が得られない。一方、低い温度では塗布液中の各化合物の官能基と基材または下地層との反応を十分とするため、反応時間を長く取る必要がある。この反応時間が短いと各化合物の化学結合による表面への導入量が少くなり、余剰成分を除去した後での水滴滑落性に関して十分な値が得られないため、ある程度の加熱が必要となり、好ましくは150℃以下で焼き付けることが望ましい。

【0059】また、このようにして形成された最表面処理層の厚さとしては100nm以下であることが望ましい。これ以上の厚さになると、透明性が低下するとともに、また形成された処理層の強度も低下するするため、好ましくない。

【0060】かかる処理層を有する本発明の基材は、上述した水滴滑落性に優れるものであり、代表的に、当該処理層表面に5μLの水滴を付着させた場合、その滑落角度は5°～30°である。

【0061】また、本発明の表面処理基材は、透明性にも優れており、代表的に、そのヘイズ値(曇値)はJIS R3212に定められた測定方法に従って測定した場合、4%以下である。

【0062】なお、従来の撥水の概念では基材へ付着した水滴の接触角が重要になり、機能向上には高い接触角の発現が求められていた。しかし、本発明の表面処理基材では、従来の撥水処理で求められている性能と同程度の接触角であっても、基材への付着水滴が基材上を移動

可能である。よってこのことからも、本発明の優位な特性が見出される。但し、接触角が低すぎると、水滴滑落性能が低下するため、接触角もある程度の大きさを有することが好ましく、この観点から接触角は70°以上が望まれる。なお、接触角が高くなればなるほど撥水の機構と同様に付着水滴の滑落性は向上する。

## 【0063】

【実施例】以下、本発明を次の実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】(実施例1) 末端にエポキシ基を有する分子量5,000のシリコーン化合物(商品名FM-0521:チッソ(株)製)と、アミノ基を有するシランカップラー[構造式 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、商品名KBM903、信越化学工業(株)製]とを反応させて、末端に加水分解可能な官能基であるトリメトキシシリル基を有するシリコーン化合物を得た。得られたシリコーン化合物をイソプロパノールヘシリコーンの固形分濃度が0.05重量%となるように溶解し、ここへ硝酸(比重1.38)を水で重量比で200倍に希釈した硝酸水溶液をさらに添加して、硝酸濃度=0.0048重量%となるようにし、硝酸水溶液重量/シリコーン固形分重量=0.8となるようにした。その後、この混合液を50°Cで加温した状態で1時間混合攪拌を行うことで、塗布液を作成した。

【0065】一方、基板としてソーダライムガラス(日本板硝子(株)製:75mm×75mm×厚さ2mm)を準備して、予めアルカリ洗浄液にて一晩以上浸漬処理したものを、水で良く洗浄し乾燥させ、清浄にして静置し、清浄ガラス基板を得た。このガラス基板へ上記塗布液(2ml)をスピンコーティング法により、回転速度200rpm、回転時間50秒の条件でコーティングした。なお、スピンコーティング直後においては、基板表面では溶剤が完全に蒸発していないため、さらに室温にて30分間放置して風乾を行った。

【0066】風乾後、140°Cで30分間乾燥して焼成を行い、その後、アセトン溶液中にて超音波洗浄を10分間行った。さらにイソプロパノールと綿布を用いて拭き取り洗浄を実施し、余剰の塗布液を十分に取り除いて、本発明の表面処理基材(処理ガラス)を得た。

【0067】(実施例2) 上記実施例1中のシリコーン化合物の濃度を0.2重量%に置き換えた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を作成した。

【0068】(実施例3) 上記実施例1中のシリコーン化合物の濃度を0.5重量%に置き換えた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を作成した。

【0069】(実施例4) 上記実施例1中のシリコーン化合物の濃度を2.0重量%に置き換えた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を作

成した。

【0070】(実施例5) 末端にエポキシ基を有し他端にフルオロアルキル基を有する分子量4,440のシリコーン化合物[試薬XP1044、チッソ(株)製]と、上記実施例1で用いたアミノ基を有するシランカップラー[構造式 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、商品名KBM903、信越化学工業(株)製]とを反応させて、末端に加水分解可能な官能基であるトリメトキシシリル基を有し、他端にフルオロアルキル基を有するシリコーン化合物を得た。シリコーン化合物を、ここで得られた前記シリコーン化合物に置き換えたこと以外は、実施例4と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を作成した。

【0071】(実施例6) 実施例1で得られた清浄なガラス基板上へ、テトライソシアネートシラン2重量%酢酸溶液(1ml)をスピンコーティング法により、回転速度200rpm、回転時間50秒の条件でコーティングした。さらに、イソシアネート基とガラス基材表面との結合反応、及び大気中の水分によるイソシアネート基の加水分解を促進するため、室温下、大気中にて30分間静置して下地層を前記ガラス基板上に形成した。清浄ガラス基板を、ここで得られた前記下地層が形成されたガラスに置き換えた以外は、実施例4と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0072】(実施例7) 実施例4で用いたシリコーン化合物と、シリカゾル[商品名リクソンコートCGS-D1-0600、チッソ(株)製]とを重量比でシリカゾル固形分/シリコーン化合物固形分=0.025となるようにイソプロパノールに溶解し、これへ、硝酸を水で重量比で200倍に希釈した硝酸水溶液をさらに添加して、硝酸水溶液重量/シリコーン固形分重量=0.8となるように調整した。この混合液を室温で1時間混合攪拌を行うことにより、塗布液を作成した。このようにして得られた塗布液に置き換えた以外は、実施例4と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0073】(実施例8) ガラス基材を、実施例6で得られた下地層が形成されたガラスに置き換えた以外は実施例7と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0074】(実施例9) 実施例8で用いたシリコーン化合物を、実施例5で得られたフルオロアルキル基を有するシリコーン化合物に置き換えた以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0075】(実施例10) シリコーン化合物を、実施例1で用いたシリコーン化合物と、加水分解可能な官能基としてトリメトキシシリル基を有するフルオロアルキルシラン化合物( $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )[商品名TSL8233、東芝シリコーン(株)製]の混合物であって、後者の固形分重量が前者と後者の固形分重量の合計に対して10重量%となるように調整した混合物に置き換えたこと以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、本発明の

表面処理基材を得た。

【0076】(実施例11)シリコーン化合物とフルオロアルキルシラン化合物の混合物において、後者の固形分重量が前者と後者の固形分重量の合計に対して30重量%となるように調整した混合物に置き換えたこと以外は、実施例10と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0077】(実施例12)シリコーン化合物とフルオロアルキルシラン化合物の混合物において、後者の固形分重量が前者と後者の固形分重量の合計に対して50重量%となるように調整した混合物に置き換えたこと以外は、実施例10と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0078】(実施例13)シリコーン化合物とフルオロアルキルシラン化合物の混合物において、後者の固形分重量が前者と後者の固形分重量の合計に対して70重量%となるように調整した混合物に置き換えたこと以外は、実施例10と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0079】(実施例14)エポキシ基末端を有する分子量10,000のシリコーン化合物〔商品名FM0525、チッソ(株)製〕とアミノ基を持つシランカップラー:  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 〔商品名KBM903、信越化学工業(株)製〕とを反応させて、末端に加水分解可能な官能基であるトリメトキシシリル基を有するシリコーン化合物を得た。シリコーン化合物を、ここで得られたシリコーン化合物に置き換えたこと以外は、実施例8記載と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を作成した。

【0080】(実施例15)シリカゾル固形分/シリコーン化合物固形分を、シリカゾル固形分/シリコーン化合物固形分=0.125と置き換えたこと以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0081】(実施例16)シリカゾル固形分/シリコーン化合物固形分を、シリカゾル固形分/シリコーン化合物固形分=0.25と置き換えたこと以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0082】(実施例17)シリカゾル固形分/シリコーン化合物固形分を、シリカゾル固形分/シリコーン化合物固形分=0.5と置き換えたこと以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を得た。

【0083】(実施例18)ガラス基材の乾燥温度を140℃から室温に、乾燥時間30分から24時間に置き換えた以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を作成した。

【0084】(実施例19)ガラス基材の乾燥温度を140℃から250℃に置き換えた以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を作成した。

【0085】(実施例20)シリコーン化合物を、官能基としてトリヒドロキシシリル基を有するシリコーン化合物に置き換えた以外は、実施例8と同様の操作を繰り返

し、本発明の表面処理基材を作成した。

【0086】(実施例21)シリコーン化合物を、加水分解可能な官能基としてジメチルクロルシリル基を有するシリコーン化合物に置き換えた以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、本発明の表面処理基材を作成した。

【0087】(比較例1)実施例1で用いた処理液の構成中、酸と水の添加使用を取りやめた以外には、実施例1と同様な操作を繰り返し、表面処理基材を作成した。

【0088】(比較例2)シリコーンの固形分濃度を0.1重量%と変更した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返し、表面処理基材を作成した。

【0089】(比較例3)シリコーンの固形分濃度を25重量%と変更し、酸と水の添加使用を取りやめた以外は、実施例5と同様な操作を繰り返し、表面処理基材を作成した。

【0090】(比較例4)フルオロアルキルシラン化合物の混合量を、シリコーン化合物固形分重量とフルオロアルキルシラン固形分重量の合計に対して90重量%と変更した以外は、実施例10と同様な操作を繰り返し、表面処理基材を作成した。

【0091】(比較例5)エポキシ基末端を有する分子量1,000のシリコーン化合物〔商品名FM0511、チッソ(株)製〕とアミノ基を有するシランカップラー〔構造式 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、商品名KBM903、信越化学工業(株)製〕とを反応させて、末端に加水分解可能な官能基であるトリメトキシシリル基を有するシリコーン化合物を得た。シリコーン化合物を、ここで得られた前記シリコーン化合物に置き換えたこと以外は、実施例8記載のと同様の操作を繰り返し、表面処理基材を作成した。

【0092】(比較例6)シリカゾル添加量を、シリカゾル固形分量/シリコーン化合物固形分量=1.00と変更した以外には、実施例7と同様な操作を繰り返し、表面処理基材を作成した。

【0093】(比較例7)ガラス基材の乾燥温度を140℃から400℃に置き換えた以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、表面処理基材を作成した。

【0094】(比較例8)混合した処理液の混合攪拌温度を50℃に、またシリカゾルの添加量を重量比でシリカゾル固形分/シリコーン化合物固形分=1.00と置き換えた以外は、実施例8と同様の操作を繰り返し、表面処理基材を作成した。

【0095】上記実施例1～21及び比較例1～8で得られた表面処理基材の組成を以下の表1に示す。

【0096】(試験例)上記実施例1～21及び比較例1～8で得られた表面特性(水滴滑落性、撥水性)及びガラスの透明性を評価した。水滴滑落性としての水滴滑落角度、撥水性としての水滴接触角及びヘイズ値の評価方法は以下の通りである。

【0097】(評価方法)

1) 水滴滑落角度：測定装置として協和界面科学（株）製全自動接触角計（CA-X型）を用い、その付属の転落システム（SA-11型）の専用試料台を設置したものを使用した。水平に供試体を設置した後、規定量（5  $\mu\text{L}$  ~ 50  $\mu\text{L}$ ）の水滴を処理ガラスの上に滴下し、1°/秒の回転速度で処理ガラスを傾け、水滴が滑り出したときの角度を滑落角度とした。1サンプルにつき3回測定を行い、その平均値を水滴滑落角度とした。

【0098】2) 水滴接触角：測定装置として協和界面科学（株）製全自動接触角計（CA-X型）、または同社製品の接触角計（CA-D型）を用い、液滴法により処理ガラスへ滴下した水滴の接触角を測定した。1サンプル\*

\*につき3回測定を行い、その平均値を接触角とした。

【0099】3) ヘイズ値（疊価）：測定装置として、（株）村上色彩技術研究所製ヘイズメーター（HM-65）を用い、標準の光Aを用いて、JIS R3212に準じた方法でヘイズ値を測定した。

【0100】得られた水滴滑落角度及び接触角の結果を以下の表1に示す。また、得られたガラスは全て透明性に優れており、そのヘイズ値（疊価）は4%以下であった。

10 【0101】

【表1】

下段番号	表面	シリコーン		吸水性	シリカゲルの吸水性**	FAS	吸水性**	直角滴落角度		直角吸水性吸水性		測定員	各角度(°)			
		表面分量(重量)	分子量					時間(hr)	温度(°C)	時間(hr)	温度(°C)		5	10	20	30
実験例1	無し	0.65	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	-	-	50	1.0	120	1.0	84.7	30	20	12	3
実験例2	無し	0.20	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	-	-	50	1.0	120	1.0	102.6	28	18	8	6
実験例3	無し	6.50	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	-	-	50	1.0	120	1.0	101.5	25	15	8	5
実験例4	無し	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	-	-	50	1.0	120	1.0	102.1	22	12	7	4
実験例5	無し	2.00	4440**	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	-	-	50	1.0	120	1.0	105.2	24	16	8	5
実験例6	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	-	-	50	1.0	120	1.0	104.7	24	14	7	4
実験例7	無し	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	-	-	50	1.0	120	1.0	104.7	24	14	7	4
実験例8	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.025	-	50	1.0	140	0.5	102.7	18	11	6	4
実験例9	有り	2.00	4440**	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.025	-	50	1.0	140	0.5	102.5	8	4	3	1
実験例10	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.025	-	50	1.0	140	0.5	103.8	10	4	3	2
実験例11	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.025	-	50	1.0	140	0.5	102.9	8	4	3	2
実験例12	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.025	-	50	1.0	140	0.5	102.9	14	7	5	1
実験例13	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.025	-	50	1.0	140	0.5	103.3	17	5	4	2
実験例14	有り	2.00	10.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.025	-	50	1.0	140	0.5	102.8	25	11	5	3
実験例15	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	103.7	8	5	3	1
実験例16	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	103.0	7	4	3	2
実験例17	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	102.8	11	9	6	4
実験例18	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	102.9	12	8	6	3
実験例19	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	103.3	16	12	8	5
実験例20	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	103.8	5	3	2	1
実験例21	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	102.6	7	5	4	3
比収例1	無し	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	103.3	10	6	4	3
比収例2	無し	0.01	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	-	-	50	1.0	120	1.0	104.6	46	23	17	11
比収例3	無し	0.01	5.000	4440**	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	-	50	1.0	120	1.0	102.3	40*	20	15	8
比収例4	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.025	50	1.0	120	1.0	101.3	40*	25	28	13	
比収例5	有り	2.00	1.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.025	50	1.0	120	0.5	103.8	53	29	16	10	
比収例6	無し	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	100.6	38	33	25	14
比収例7	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	100.7	90*	50*	53	28
比収例8	有り	2.00	5.000	-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0048	0.125	-	50	1.0	140	0.5	104.1	80*	50*	58	34

注1：50°。ガラスを傾けても水滴が滑落しない状態を示す。IT：直立。  
 注2：表面の吸水性＝吸水量(100g/混合溶液体重)×100%。  
 注3：シリカゲルの吸水性＝シリカゲル表面分量/シリカゲル総表面分量。  
 注4：FAS吸水性＝100×シリカゲル表面分量/シリカゲル総表面分量。  
 注5：シリカゲル表面分量＝シリカゲル表面分量/(シリカゲル表面分量×シリカゲル総表面分量)×100%。

### 【0102】

【発明の効果】本発明の表面処理基材は、小さな傾斜角度であっても水滴滑落性に優れ、微小水滴を滑落させることができ、かつ耐久性にも優れる。

※【0103】また本発明の表面処理基材の製造方法は、上記本発明の表面処理基材を有効に、かつ簡易に製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 7  
// C08L 101:00

識別記号

F I

テーマコード（参考）

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地  
成澤 郁夫  
山形県米沢市通町6-14-8

(72)発明者 武石 誠

山形県米沢市城西1-3-39  
村瀬 平八  
神奈川県中郡大磯町東小磯534

(72)発明者 竹川 寿弘  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72)発明者 甲斐 康朗  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72)発明者 田湯 哲朗  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

F ターム(参考) 3D053 FF16 FF17 FF19 HH21  
4F006 AB76 BA10 CA04 DA04 EA01  
4G059 AA01 AC22 EA05 FA05 FA22  
FA30 GA01 GA04 GA16  
4J038 AA012 DL071 GA12 GA15  
HA336 HA442 JA37 MA08  
MA09 MA14 NA07 PB07 PC03  
PC08